

## 越桔茎叶化学成分提取、分离及结构鉴定

王喜军<sup>1</sup>, 范玉玲<sup>2</sup>, 闫雪莹<sup>3\*</sup>

(1. 黑龙江中医药大学, 黑龙江 哈尔滨 150040 2. 沈阳药科大学 药剂教研室, 辽宁 沈阳 110016; 3. 北京大学药学院, 北京 100083)

越桔 *Vaccinium vitis-idaea* L. 系杜鹃花科 (Ericaceae) 越桔属植物, 俗称红豆、牙疙瘩、温普、熊果等, 为常绿矮生小灌木, 广泛分布在黑龙江及内蒙古大兴安岭地区。其性温, 味苦涩, 有利尿解毒之功效, 对其研究已有很多报道。临床上用于治疗急、慢性呼吸道感染性疾病。为研究其有效成分, 作者将其化学成分进行提取、分离并进行了结构鉴定。

## 1 实验部分

1.1 实验材料: 越桔采自黑龙江省大兴安岭, 经黑龙江中医药大学王喜军教授鉴定为越桔的茎叶。

1.2 仪器与试剂: Bruker-500型核磁共振仪; FAB Spec 质谱测定仪; 柳本 mp-s 型显微熔点测定仪; Beckman UV-7紫外分析仪; 岛津 IR-408红外分析仪; 硅胶 (200~300目); 青岛海洋化工厂生产; 聚酰胺: 上海警备区后勤部综合厂生产。

1.3 提取分离过程: 越桔茎叶粗粉 (3 kg), 95% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1 h, 合并提取液进行抽滤, 回收至少量乙醇, 缓慢加水分散, 用石油醚-乙酸乙酯-正丁醇依次萃取, 回收溶剂。乙酸乙酯部分进行硅胶柱层析, 以不同比例氯仿-甲醇 (10: 0~10: 10) 为洗脱剂梯度洗脱, 分别得到 A, B, C, D, E 5 个部分, 将 A 部分再进行硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯作为洗脱剂, 得到两个部分, 针对第二个部分用甲醇重结晶, 得化合物 I。B, C, D 部分用甲醇直接重结晶, 得化合物 II, III, IV。E 部分进行聚酰胺柱层析, 用不同浓度的乙醇洗脱, 得到两个部分, 分别重结晶得化合物 V 和 IV; 将正丁醇部分进行硅胶柱层析, 以不同比例的氯仿-甲醇 (10: 0~10: 10) 为洗脱剂梯度洗脱, 将分得的某部分用甲醇重结晶, 得化合物 VI。

## 2 实验结果与分析

化合物 I: 白色蜡状固体, mp 45.0 °C~46.5 °C (石油醚), 易溶于石油醚、氯仿、乙醚, 难溶于丙酮、甲醇。EI-MS 谱中 576 为分子离子峰

[M]<sup>+</sup>, 396, 155, 97, 85, 71, 57, 43 为一系列 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> 基团的特征峰, 表明该化合物为直链脂肪烃。<sup>13</sup>C NMR 谱中无不饱和链的碳信号。<sup>1</sup>H NMR 谱中只有 -CH<sub>2</sub> 和 -CH<sub>3</sub> 信号, 从而判断该化合物为饱和直链脂肪烃二十二烷烃, 分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>44</sub> (C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>)。

化合物 II: 黄色粉末, mp 301.0 °C~303.0 °C (甲醇), Mg-HCl 反应红色, Molish 反应阴性, FeCl<sub>3</sub> 反应污绿色, SrCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 反应有棕色沉淀; 钼盐-枸橼酸反应有黄色且不消褪。表明该化合物为 3-OH 黄酮类化合物; 与槲皮素薄层对照、聚酰胺薄膜对照, 斑点的 R<sub>f</sub> 值和颜色均一致;<sup>13</sup>C NMR 谱中数据与槲皮素的<sup>13</sup>C NMR 谱数据基本一致<sup>[1]</sup>。表明化合物 II 为槲皮素。

化合物 III: 白色细针状结晶, mp 302 °C~305 °C (分解), Liebermann-Burchard 反应红色-蓝色-污绿色, 浓硫酸-α-萘酚反应呈紫红色环。以上说明化合物 III 为含糖的甾体化合物。化合物 III 的<sup>13</sup>C NMR 谱数据与文献报道的胡萝卜苷的<sup>13</sup>C NMR 谱数据基本一致<sup>[8]</sup>, 酸水解薄层表明含有 D-葡萄糖。表明该化合物为胡萝卜苷。

化合物 IV: 黄色粉末, mp 227 °C~230 °C, Mg-HCl 反应红色, FeCl<sub>3</sub> 反应污绿色, Molish 反应阳性。钼盐-枸橼酸反应有黄色后消褪, SrCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 反应有棕色沉淀。由此可推断该化合物为黄酮类, 含有 5-OH 及邻二酚羟基, 无 3-OH 或无游离的 3-OH。酸水解薄层证明含 D-半乳糖, 与金丝桃苷进行薄层对照和聚酰胺薄膜对照, 斑点颜色和 R<sub>f</sub> 值均一致。<sup>13</sup>C NMR 谱数据与金丝桃苷的<sup>13</sup>C NMR 的数据基本一致<sup>[2]</sup>。确定该化合物为金丝桃苷。

化合物 V: 浅黄色针状结晶, mp 214.6 °C~216.1 °C (甲醇), 易溶于甲醇, 其甲醇溶液有强烈的蓝绿色荧光。Molish 反应及 FeCl<sub>3</sub> 反应均呈阳性, 异羟肟酸铁反应呈阳性, Gibbs 反应阴性, 酸水解薄层

\* 收稿日期: 2001-10-12

基金项目: 国家新药研究基金

作者简介: 王喜军 (1961-), 男, 黑龙江人, 日本北海道药科大学药学博士。现为黑龙江中医药大学副校长, 博士生导师。主要研究方向为中药血清药物化学研究及中药质量标准化研究。E-mail: xijungw@sina.com

检出  $D\text{-glc}$  以上说明该化合物为酚苷类化合物, 具有内酯环, 证明其为香豆素类化合物。化合物V与秦皮苷薄层对照和聚酰胺薄膜对照, 斑点的  $R_f$ 值和颜色均一致。 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据与秦皮苷的 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据对照基本一致<sup>[4]</sup>。确定该化合物为秦皮苷。

化合物VI: 无色针状结晶(甲醇), mp 198 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ , Molish反应阳性,  $\text{FeCl}_3$ 反应呈淡绿色, 与重氮化试剂作用显紫红色, 溶于无水乙醇, 加醇性KOH出现白色沉淀, 酸水解证明含有  $D\text{-glc}$ 。据反应结果推测为含有酚羟基的葡萄糖苷类化合物。与熊果苷硅胶薄层对照, 斑点的  $R_f$ 值和荧光颜色一致, 混合熔点不下降。其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据与熊果苷的 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据一致<sup>[5]</sup>。因此确定该化合物为熊果苷。

### 3 讨论

3.1 本研究对越桔化学成分进行提取、分离, 从中得到6个单体化合物, 通过化学反应及测试他们的各种光谱确定其分别为二十二烷烃、槲皮素、胡萝卜苷、金丝桃苷、秦皮苷和熊果苷, 收率分别为0.0026%, 0.0941%, 0.0014%, 0.1056%, 0.0981%, 0.5324%。其中二十二烷烃、胡萝卜苷和秦皮苷为首次从越桔中得到。

3.2 在分离过程中发现, 越桔含有黄酮类化合物较多, 应该对未分离的部分进行聚酰胺柱层析, 有利于分离黄酮类化合物。另外, 水溶性部分含有鞣质较

多, 鞣质很可能是植物药的有效成分, 所以除了对有机溶剂提取部分进行分离外, 还应在水提取部分进行分离。

3.3 本研究分离得到的6种单体化合物, 哪一个或哪些是越桔在临床上治疗急、慢性呼吸道感染性疾病的有效成分, 还有待于进一步研究。

### 参考文献:

- [1] Ewa W, Akad M, Warsaw. Pyrosidic content in domestic raw materials of arbutin [J]. Diss Pharm Pharmacol, 1996, 18(1): 75-79.
- [2] Thieme H, Winkler J J. Presence of salidroside in *Vaccinium vitis-idaea* [J]. Pharmazie, 1965, 21(3): 182.
- [3] Beatrix H, Victor W, Rudolf G, et al. Benzoylglucosides from *Vaccinium* Species [J]. Phytochemistry, 1990, 29(8): 2726-2727.
- [4] Elzbieta D, Zadernowski R, Swiatek L. Phenolic acids in leaves of *Arctostaphylos uva ursi* L., *Vaccinium vitis-idea* L. and *Vaccinium myrtillus* L. [J]. Pharmazie, 1991, 46(9): 680-681.
- [5] Chr A. Über das vorkommen von arbutin und gerbstoffen in einheimischen vertretern der familie der ericaceen [J]. Pharmazie, 1966, 21(1): 59-60.
- [6] 国家医药管理局中草药情报站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [7] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [8] 杨大坚, 刘红亚, 李新中, 等. 破石珠化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(7): 419-420.
- [9] 姚新生. 有机化合物波谱解析 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996.

## 中药复方中后下组份化学成分研究(II)

### 肉豆蔻挥发油

赖闻玲<sup>1,2</sup>, 曾志<sup>2\*</sup>, 陈亿新<sup>3</sup>, 曾和平<sup>2\*</sup>

(1. 赣南师范学院 化学系, 江西 赣州 341000; 2. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631; 3. 广州大学 化学系, 广东 广州 510405)

肉豆蔻 *Myristica fragrans* Houtt. 为肉豆蔻科植物, 高大常绿乔木, 其果实(包括假种皮和种仁)用作药材。我国云南、台湾也有引种, 但药材多以进口为主。肉豆蔻的果实除用作药品外, 还可用作香料、化妆品, 后传入欧洲, 成为著名的香料和调味品。国

外多用其假种皮, 即肉豆蔻衣(mace), 俗称玉果花。药材肉豆蔻在应用时又有生药和炮制品之分。成熟种仁直接烘干(或在石灰乳中浸入1d后低温烘干)得肉豆蔻生药, 是一味非常用中药。其气芳香而强烈, 味辛而微苦, 具温中行气、涩肠止泻之功。从

\* 收稿日期: 2001-03-27

基金项目: 广东省科技计划重大专项及重点项目(C11703); 广东省自然科学基金项目(011442)资助

作者简介: 赖闻玲(1973-), 女, 江西赣州人。赣南师范学院化学系讲师, 华南师范大学化学系在职研究生。部分内容在中国有机质谱学第八届学术大会(2001年8月新疆乌鲁木齐市)作大会交流。

\* 通讯作者